```
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.
IM- *Image available*
AA- 1992-395705/ 199248 |
XR- <XRAM> C92-1757291
TI- Surface treatment agent for fabrics, wood etc. - contains fluoroalkyl
    organic silicone cpd. for imparting water repellency, antifouling
    property etc. |
PA- NIPPON OILS & FATS CO LTD (NIOF ) |
NC- 001|
NP- 001|
PN- JP 4296336
                 A 19921020 JP 9163257
                                          A 19910327 199248 B
AN- <LOCAL> JP 9163257 A 19910327|
AN- <PR> JP 9163257 A 19910327|
FD- JP 4296336
                 A C08J-007/04|
LA- JP 4296336(13)|
AB- <BASIC> JP 4296336 A
       A surface treating agent contains component selected from
    fluoroalkyl gp. contg. organic silicon cpd. (RF)-Y-Si(R)2, its
    hydrolysed product, its hydrolysed condensate and their mixt. as active
    component. Y=CH=CH(CH2)m1-, -CH2CH=CH(CH2)m2- or qp. (i) R=1-10C alkyl
    gp. alkoxy gp. or alkylcarbonyloxy gp., RF=(CF2)n1X or gp. (ii), X=H,
    F or Cl; n1 = integer of 1-10; n2 = 0 or integer of 1-8) m1 = integer
    of 1-10; m2 = 0 or integer of 1-9.
        USE/ADVANTAGE - The agent is used for treating the surface of
    woven fabric, clothes, furnitures, carpet, paper bag, mill-board
    vessel, handbag, shoes, jacket, raincoat, tent, wood and asbestos,
    wall, brick, concrete, floor, wall tile, glass, stone, coated metals
    (e.g. tools, car body etc), release agent for plastics (e.g. polyester
    resin, polyurethane, ABS resin, vinyl chloride, epoxy resin, phenol
    resin etc), surface solid lubricant for magnetic material (e.g.
    magnetic tape, floppy disk, hard disk, etc). It imparts water
    repellency, oil repellency, antifouling property, tack-free property,
    lubricating property etc.
        Dwg.0/0|
DE- <TITLE TERMS> SURFACE; TREAT; AGENT; FABRIC; WOOD; CONTAIN; FLUORO;
    ALKYL; ORGANIC; SILICONE; COMPOUND; IMPART; WATER; REPEL; ANTIFOULING;
    PROPERTIES |
DC- A26; A82; E11; F06; F09; G02; L03|
IC- <MAIN> C08J-007/04|
IC- <ADDITIONAL> C09K-003/18|
MC- <CPI> A08-M03B; E05-E02; F03-C02; F03-C02A; F03-C02B; F03-C05; F03-E01;
    F05-A06B; F05-B; F05-B01; G02-A05D; L02-D14M; L02-D14Q|
FS- CPIII
```

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-296336

(43)公開日 平成4年(1992)10月20日

(51) Int.Cl.5

識別記号 庁内整理番号 FI

C 0 8 J 7/04 M 7258-4F

C 0 9 K 3/18

104 8318-4H

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 13 頁)

(21)出願番号

特願平3-63257

(22)出願日

平成3年(1991)3月27日

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

(72)発明者 沢田 英夫

茨城県つくば市梅園 2-24-5

(72)発明者 松本 竹男

茨城県つくば市東2-14-9

(72)発明者 中山 雅陽

茨城県土浦市永国1132-9

(74)代理人 弁理士 酒井 - (外2名)

(54) 【発明の名称】 表面処理剤

(57) 【要約】

下記一般式化1で表わされるフルオロアルキ 【構成】 ル基含有有機ケイ素化合物その加水分解物、その加水分 解縮合物及びこれらの混合物から成る郡より選択される 成分を有効成分とする表面処理剤。

【効果】 本発明の表面処理剤は、フルオロアルキル基 及びケイ素化合物の両方の特性を有するので、撥水撥油 性、基材に対する密着性、表面の低付着性、表面潤滑性 等に優れる。

(化1)

(RF-Y-Si(R),

〔式中Yは、

-CH=CH (CH_z) m₁-, -CH₂CH=CH (CH_z) m₂-

又は

-CH₂CHOOC+RF)

(CH₂) m₁ -

を示し、Rは、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基 若しくはアルキルカルポニルオキシ基を示し、

RFは(CF₂)n₁X又は

ÇF-(OCF, ÇF) n2-OC, F,

ĊF, ĊF.

を示す(低しXは、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 n_1 は1~10の整数、 n_2 は0~8の整数を示す)。また m_1 は1~10の整数を示し、m2は0~9の整数を示す〕

【化1】

1

2 *加水分解縮合物及びこれらの混合物からなる群より選択

される成分を有効成分とする表面処理剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式化1で表わされるフルオロアルキル基含有有機ケイ素化合物、その加水分解物、その*

 $(RF \rightarrow Y - Si(R)$

〔式中Yは、

 $-CH=CH (CH_2) m_1 -,$ $-CH_2CH=CH (CH_2) m_2 -$

又は

-CH₂CHOOC+RF) (CH₂) m₁-

を示し、Rは、炭素数 $1\sim10$ のアルキル基、アルコキシ基 若しくはアルキルカルボニルオキシ基を示し、

RFは(CF₂)n₁X又は

$$CF-(OCF_2CF)n_z-OC_3F_7$$

 CF_3 CF_3

を示す(但0Xは、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 n_1 は $1\sim10$ の整数、 n_2 は $0\sim8$ の整数を示す)。また m_1 は $1\sim10$ の整数を示し、 m_2 は $0\sim9$ の整数を示す〕

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、フルオロアルキル基含 有シリコーン系表面処理剤に関する。

[0002]

【従来の技術】有機化合物中にフルオロアルキル基を含 有する化合物は、耐光性、撥水撥油性、更には生理活性 等の有用な性質を示す化合物として注目を集めている。

【0003】従来、基材の表面に被膜を形成して基材の保護、美粧性、撥水撥油性、絶縁性、離型性、防汚性等の特性を付与する表面処理剤としては、フルオロアクリレートボリマー等のフルオロアルキル基を有するフッ素樹脂が多用されている。しかしながら、前記フッ素樹脂は金属、硝子、セメントなどの無機材料、各種プラスティックス、有機材料などの基材に対して密着性が悪いなどの問題点がある。

【0004】一方、前記密着性を改善するために特開昭 59-140280号公報等において、フルオロアルキ 40 ル基含有シリコーン系化合物が提案されている。しかし

ながら、前記シリコーン系化合物においては基材に対する十分な密着性は得られておらず、更には撥水撥油性が低下するという欠点があり、撥水撥油性及び基材に対する密着性に優れる表面処理剤は未だ知られていないのが現状である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、無機 30 材料及び有機材料に対する密着性に優れ、更には撥水撥 油性にも優れる表面処理剤を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記一般式化2で表わされるフルオロアルキル基含有有機ケイ素化合物(以下有機ケイ素化合物1と称す)、その加水分解物、その加水分解縮合物及びこれらの混合物からなる群より選択される成分を有効成分とする表面処理剤が提供される。

[0007]

【化2】

 $(RF \rightarrow Y - Si(R)_{a}$

〔式中Yは、

 $-CH=CH (CH_2) m_1 -,$ $-CH_2CH=CH (CH_2) m_2 -$

又は

-CH₂CHOOC+RF)
(CH₂) m₁-

を示し、Rは、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基 若しくはアルキルカルボニルオキシ基を示し、

RFは(CF₂)n₁X又は

$$CF-(OCF_2CF) n_2-OC_3 F_7$$

 CF_3 CF_3

を示す(但しXは、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示し、 n_1 は $1\sim10$ の整数、 n_2 は $0\sim8$ の整数を示す)。また m_1 は $1\sim10$ の整数を示し、 m_2 は $0\sim9$ の整数を示す〕

【0008】以下本発明を更に詳細に説明する。

【0009】本発明の表面処理剤は、特定の有機ケイ素 20 化合物、その加水分解物、その加水分解縮合物及びこれらの混合物からなる群より選択される成分を有効成分とすることを特徴とする。

【0010】本発明の表面処理剤において有効成分として用いる、前記特定の有機ケイ素化合物は、前記一般式化2で表わされる有機ケイ素化合物1である。前記有機ケイ素化合物1において、Rが炭素数11以上のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルカルボニルオキシ基の場合、miが10を超える場合若しくはmzが9を超える場合には製造が困難であり、またniが10を超え 30 る場合又はnzが8を超える場合には、溶媒に対する溶解性が低下するので使用できない。

【0011】また前記有機ケイ素化合物1において、適用可能なRF、すなわちー(CF2)n1Xまたは下記一般式化3を具体的に列挙すると、F3C-, F(CF2)2ー, F(CF2)3ー, F(CF2)4ー, F(CF2)5ー, F(CF2)5ー, F(CF2)5ー, F(CF2)5ー, F(CF2)5ー, F(CF2)5ー, F(CF2)5ー, F(CF2)5ー, H(CF2)5ー, C1(CF2)5ー, C1(CF2)5-, C1

[0012]

【化3】

[0013]

【化4】

[0014]

【化5】

[0015]

【化6】

$$-CF(OCF_2CF)_2-OC_3F_7$$

$$CF_3 CF_3$$

[0016]

【化7】

[0017]

【化8】

$$\begin{array}{cccc}
-CF(OCF_2CF)_4-OC_3F_7\\
| & | & | \\
CF_3 & | & | \\
CF_3 & | & | \\
\end{array}$$

[0018]

【化9】

```
-CF(OCF<sub>2</sub>CF)<sub>5</sub>-OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                *8、化59、化60、化61、化62、化63、化6
                                                 4、化65、化66、化67、化68、化69、化7
                                                 0、化71、化72、化73、化74、化75、化7
[0019]
                                                 6、化77、化78、化79、化80、化81、化8
 【化10】
                                                 2、化83、化84等を好ましく挙げることができる
                                                  (但し前記構造式中m1は、1~10の整数を示し、m2
                                                 は0~9の整数を示す)。
                                                  [0023]
[0020]
                                                  (化13]
 【化11】
                                             10
                                                                (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (CH<sub>3</sub>) 3
 [0021]
                                                  [0024]
【化12】
                                                  【化14】
                                                                (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub> S i (CH<sub>3</sub>) 3
【0022】前記有機ケイ素化合物1としては、具体的
には例えば、下記構造式化13、化14、化15、化1 20
                                                  [0025]
6、化17、化18、化19、化20、化21、化2
                                                  【化15】
2、化23、化24、化25、化26、化27、化2
8、化29、化30、化31、化32、化33、化3
4、化35、化36、化37、化38、化39、化4
0、化41、化42、化43、化44、化45、化4
6、化47、化48、化49、化50、化51、化5
                                                  [0026]
2、化53、化54、化55、化56、化57、化5*
                                                  【化16】
                   C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF (CF<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>CHOCCF (CF<sub>3</sub>) OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                            (\dot{C}H_2) m<sub>1</sub>Si (CH_3) <sub>3</sub>
[0027]
                                                  【化17】
                                    ÇF<sub>3</sub>
                                                  OCF<sub>3</sub>
                                           (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0028]
                                                  【化18】
                                                   OCF<sub>3</sub>
                                                                  CF_a
            C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O (CFCF<sub>2</sub>O) 2CFCH<sub>2</sub>CHOCCF (OCF<sub>2</sub>CF) 2OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                            (ĆH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0029]
                                               % [0031]
【化19】
                                                  【化21】
C_3F_7CH=CH(CH_2)m_1Si(CH_3)_3
                                                  C_7F_{15}CH=CH(CH_2)m_1Si(CH_3)_3
[0030]
                                                  [0032]
【化20】
                                                  【化22】
C_6 F_{13} CH = CH (CH_2) m_1 Si (CH_3)_3 \times
                  C_3F_7OCF (CF<sub>3</sub>) CH=CH (CH<sub>2</sub>) m_1Si (CH<sub>3</sub>) g
[0033]
                                                  【化23】
```

```
7
                                                   CF_3
                        C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFCF<sub>2</sub>OCFCH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0034]
                                                                        【化24】
                    C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O (CFCF<sub>2</sub>O) 2CFCH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (CH<sub>3</sub>) 3
[0035]
                                                                        【化25】
                                C_3F_7CH_2CH=CH(CH_2)m_2Si(CH_3)_3
[0036]
                                                                 10 【化26】
                                C_6 F_{13} CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (CH_3)_3
[0037]
                                                                        【化27】
                                C_7 F_{15} CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (CH_3)_3
[0038]
                                                                        【化28】
                      C_3F_7OCF (CF<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>2</sub>Si (CH<sub>3</sub>),
[0039]
                                                                        【化29】
                    C<sub>3</sub>F,OCFCF<sub>2</sub>OCFCH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>2</sub>Si (CH<sub>3</sub>),
[0040]
                                                                        【化30】
                 C_2F_7O (\dot{C}FCF_2O) _2\dot{C}FCH_2CH=CH (CH_2) m_2Si (CH_3) _3
[0041]
                                                                     * [0043]
【化31】
                                                                        【化33】
                                                                           C, F, CH2 CHOCC, F, 5
   C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CHOCC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                 (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub> S i (OCH<sub>3</sub>) 3
                                                                                            (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0042]
                                                                       [0044]
【化32】
                                                                        【化34】
   C<sub>6</sub> F<sub>13</sub> CH<sub>2</sub> CHOCC<sub>6</sub> F<sub>13</sub>
                   (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
                           C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF (CF<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>CHOCCF (CF<sub>3</sub>) OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                               (CH<sub>3</sub>) m<sub>1</sub>Si (OCH<sub>3</sub>) <sub>a</sub>
[0045]
                                                                     【化35】
                       C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFCF<sub>2</sub>OCFCH<sub>2</sub>CHOCCFOCF<sub>2</sub>CFOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                              (\dot{C}H_2) m<sub>1</sub>Si (OCH_3)<sub>3</sub>
[0046]
                                                                        【化36】
                                                                         OCF<sub>a</sub>
                 C, F, O (CFCF2O) 2 CFCH2 CHOCCF (OCF2 CF) 20C, F,
                                                               (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0047]
                                                                      【化37】
```

```
10
C_3F_7CH=CH(CH_2)m_1Si(OCH_3)_3
 [0048]
                               C_6 F_{13} CH = CH (CH_2) m_1 Si (OCH_3)_3
 [0049]
                                                                   【化39】
                               C_7F_{15}CH=CH(CH_2)m_1Si(OCH_3)_3
 [0050]
                                                                   【化40】
                      C_3F_7OCF (CF<sub>3</sub>) CH=CH (CH<sub>2</sub>) m_1Si (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
 [0051]
                                                                   【化41】
                      C_3 F_7 O \dot{C} F C F_2 O \dot{C} F C H = C H (C H_2) m_1 S i (O C H_3)
 [0052]
                                                                   【化42】
                  C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O (CFCF<sub>2</sub>O) 2CFCH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OCH<sub>3</sub>) a
 [0053]
                                                                   【化43】
                             C_3 F_7 CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (OCH_3)_3
 [0054]
                                                                   【化44】
                            C_6 F_{13} CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (OCH_3)_3
 [0055]
                                                                   【化45】
                                                             20
                            C_7F_{15}CH_2CH=CH(CH_2)m_2Si(OCH_3)_3
 [0056]
                                                                   【化46】
                   C_3F_7OCF (CF<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m_2Si (OCH<sub>3</sub>) ,
 [0057]
                                                                   【化47】
                                           CF.
                  C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFCF<sub>2</sub>OCFCH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>) 3
 [0058]
                                                                   【化48】
                             CF_3
                                               CF_a
               C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O (CFCF<sub>2</sub>O) 2CFCH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>) 3
 [0059]
                                                                % [0061]
 【化49】
                                                                   【化51】
  C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CHOCC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
               (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
                                                                                 (\overset{1}{C}H_2) m<sub>1</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>),
 [0060]
                                                                   [0062]
 【化50】
                                                                   【化52】
                                                             40
 C<sub>6</sub> F<sub>13</sub> CH<sub>2</sub> CHOCC<sub>6</sub> F<sub>13</sub>
               (\dot{C}H_2) m<sub>1</sub>Si (OOCCH_3),
                         C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF (CF<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>CHOCCF (CF<sub>3</sub>) OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                          (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>) 3
 [0063]
                                                                   【化53】
```

```
11
                                                                                                12
                                                CF<sub>3</sub>
                                                                     OCF.
                                                                                      CF<sub>2</sub>
                      C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFCF<sub>2</sub>OCFCH<sub>2</sub>CHOCCFOCF<sub>2</sub>CFOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                           (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0064]
                                                                    【化54】
                C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O (CFCF<sub>2</sub>O) 2CFCH<sub>2</sub>CHOCCF (OCF<sub>2</sub>CF) 2OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                           (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>),
[0065]
                                                              10
                                                                    【化55】
                              C_3 F_7 CH = CH (CH_2) m_1 Si (OOCCH_3)_3
[0066]
                                                                    【化56】
                             C_6F_{13}CH=CH (CH_2) m_1Si (OOCCH_3)_3
[0067]
                                                                    【化57】
                             C_7F_{15}CH=CH(CH_2)m_1Si(OOCCH_3)_3
[0068]
                                                                    【化58】
                    C_3F_7OCF (CF<sub>3</sub>) CH=CH (CH<sub>2</sub>) m_1Si (OOCCH<sub>3</sub>) 3
[0069]
                                            CF_{3}
                  C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OĊFCF<sub>2</sub>OĊFCH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0070]
                                                                    【化60】
                             CF_3
                                                CF_3
               C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O (CFCF<sub>2</sub>O) <sub>2</sub>CFCH=CH (CH<sub>3</sub>) m<sub>1</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0071]
                                                                    【化61】
                          C_3F_7CH_2CH=CH(CH_2)m_2Si(OOCCH_3)_3
[0072]
                                                                    【化62】
                          C_6 F_{13} CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (OOCCH_3)_3
[0073]
                                                                    【化63】
                          C_7 F_{15} CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (OOCCH_3)_3
[0074]
                                                                    【化64】
                C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF (CF<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>2</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>) 3
[0075]
                                                                    【化65】
                                         ÇF<sub>a</sub>
               C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCFCF<sub>2</sub>OCFCH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>2</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0076]
                                                                    【化66】
                                            CF_{3}
           C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O (CFCF<sub>2</sub>O) <sub>2</sub>CFCH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>2</sub>Si (OOCCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>
[0077]
【化67】
                                                                                      (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 3
                                                                    [0079]
                (\dot{C}H_2) m<sub>1</sub>Si (OC_2H_5),
                                                                    【化69】
[0078]
【化68】
```

特開平4-296336

```
13
                                                                                           14
                         O
                                                             * [0080]
                                                                 【化70】
  C, F15 CH2 CHOCC, F15
                (\dot{C}H_2) m<sub>1</sub>Si (OC_2H_5) <sub>3</sub>
                        C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCF (CF<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>CHOCCF (CF<sub>3</sub>) OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                        (\dot{C}H_2) m<sub>1</sub> S i (OC_2H_5) <sub>3</sub>
[0081]
                                                                 【化71】
                                                                 OCF<sub>3</sub>
                                                                                  CF<sub>3</sub>
                                             CF<sub>a</sub>
                     C<sub>2</sub>F<sub>7</sub>OCFCF<sub>2</sub>OCFCH<sub>2</sub>CHOCCFOCF<sub>2</sub>CFOC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                        (\dot{C}H_2) m<sub>1</sub>Si (OC_2H_5) <sub>3</sub>
[0082]
                                                                 【化72】
                                              CF<sub>3</sub>
                                                                 QÇF₃
               C<sub>2</sub>F<sub>7</sub>O (CFCF<sub>2</sub>O) 2CFCH<sub>2</sub>CHOCCF (OCF<sub>2</sub>CF) 2OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>
                                                        (\dot{C}H_2) m<sub>1</sub>Si (OC_2H_5) <sub>3</sub>
[0083]
                                                                 【化73】
                              C_3 F_7 CH = CH (CH_2) m_1 Si (OC_2 H_5)_a
[0084]
                                                                 【化74】
                              C_6 F_{13} CH = CH (CH_2) m_1 Si (OC_2 H_5)_3
[0085]
                                                                 【化75】
                              C_7 F_{15} CH = CH (CH_2) m_1 Si (OC_2 H_5)_3
[0086]
                                                                 【化76】
                    C_3F_7OCF (CF<sub>3</sub>) CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>1</sub>Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>3</sub>
[0087]
                    C_3F_7O\dot{C}FCF_2O\dot{C}FCH=CH (CH_2) m_1Si (OC_2H_5)
[0088]
                                                                 【化78】
                C_3F_7O (CFCF<sub>2</sub>O) 2CFCH=CH (CH<sub>2</sub>) m_1Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 3
[0089]
                                                                 【化79】
                           C_3 F_7 CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (OC_2 H_5)_3
[0090]
                                                                 [化80]
                          C_6 F_{13} CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (OC_2 H_5)_a
[0091]
                                                                 【化81】
                          C_7 F_{15} CH_2 CH = CH (CH_2) m_2 Si (OC_2 H_5)_3
[0092]
                                                                 【化82】
                 C_3F_7OCF (CF_3) CH_2CH=CH (CH_2) m_2Si (OC_2H_5) 3
[0093]
                                                                 【化83】
                           CF_3
                                         CF_a
                C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OĊFCF<sub>2</sub>OĊFCH<sub>2</sub>CH=CH (CH<sub>2</sub>) m<sub>2</sub>Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>3</sub>
[0094]
                                                                 【化84】
                                            CF<sub>3</sub>
             C_3F_7O (\dot{C}FCF_2O) _2\dot{C}FCH_2CH=CH (CH_2) m_2Si (OC_2H_5) _3
```

*る。

15

16

【0095】前記有機ケイ素化合物1を調製するには、 下記一般式化85で表される過酸化ジフルオロアルカノ イルと下記一般式化86で表されるビニル基含有有機ケ イ素化合物とを反応させることにより得ることができ*

[0096] 【化85】

〔式中RFは、(CF₂)n₁X又は

$$CF-(OCF_2CF) n_2-OC_3 F_7$$
 CF_3
 CF_3

を示す(但しXは、水素原子、フッ素原子Yは塩素原子を示し、 n_1 は $1\sim10$ の整数を、 n_2 は $0\sim8$ の整数を示す)〕

[0097]

【化86】

 $CH_2 = CH (CH_2) m_3 - Si (R)_3$

(式中Rは、炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基若しく アルキルカルボニルオキシ基を示し、m。は1~10の整数を 宗すり

【0098】前記過酸化ジフルオロアルカノイルと前記 ビニル基含有有機ケイ素化合物との仕込み比は、好まし くはモル比で1:1.0~10.0の範囲、特に好まし くは1:1.2~5.0の範囲である。前記ビニル基含 有有機ケイ素化合物の仕込みモル比が1.0未満又は1 0を超える場合には、目的とするフルオロアルキル基含 有有機ケイ素化合物が得られにくいので好ましくない。 この際反応は常圧で行なうことが可能であり、また反応 温度を、好ましくは-20~+150℃の範囲、特に好 ましくは0~100℃の範囲にて反応させる等して前記 一般式化2中のYが下記一般式化87で表わされる化合 物を得ることができ、一方、反応温度を、好ましくは一 20~+150℃の範囲にて原料の過酸化物が完全に消 失するまで反応させた後、好ましくは100~300℃ の範囲にて加熱処理する等して、前記一般式化2中のY が、 $-CH=CH(CH_2)m_1-, -CH_2CH=CH$ (CH₂) m₂ - で表わされる化合物を同時に混合物とし て得ることができる。更に反応時間は30分~20時間 の範囲で行なうことができ、工業的には3~10時間の 範囲とするのが望ましい。

[0099] 【化87】

【0100】前記有機ケイ素化合物1を調製するには、 前記種々の反応条件下において、前記過酸化ジフルオロ アルカノイルと前記ピニル基含有有機ケイ素化合物とを 反応させることにより、一段階反応で得ることができる が、前記過酸化ジフルオロアルカノイルの取扱い及び反 応を、より円滑に行なうために溶媒を用いることが好ま *50* コールとしては、エタノール、イソプロパノール、ブタ

しい。前記溶媒としてはハロゲン化脂肪族溶媒が特に好 ましく、具体的には例えば、塩化メチレン、クロロホル ム、2-クロロー1, 2-ジプロモー1, 1, 2-トリ フルオロエタン、1,2-ジプロモヘキサフルオロプロ パン、1,2-ジプロモテトラフルオロエタン、1,1 -ジフルオロテトラクロロエタン、1,2-ジフルオロ テトラクロロエタン、フルオロトリクロロメタン、ヘブ 1, 3-テトラクロロテトラフルオロプロパン、1, 1 - トリクロロペンタフルオロプロパン、1、1、 2-トリクロロトリフルオロエタン等を用いることがで 30 き、特に工業的には、1, 1, 2-トリクロロトリフル オロエタンを好ましく挙げることができる。前記溶媒を 使用する場合、溶液全体中の前記過酸化ジフルオロアル カノイルの濃度は、0.5~30重量%の範囲とするの が望ましい。

【0101】前記反応により得られる反応生成物は、蒸 留、カラムクロマトグラフィー等公知の方法で精製する ことが可能である。

【0102】また本発明の表面処理剤において有効成分 として用いることができる、有機ケイ素化合物1の加水 40 分解物及び加水分解縮合物は、前記有機ケイ素化合物1 を、水を含むフッ化塩化炭化水素とアルキルアルコール との混合溶媒あるいは水を含むアルキルアルコール溶媒 又はアルコール溶媒に溶解し加水分解または加水分解縮 合させる等して得ることができ、特に加水分解縮合は、 好ましくは常温~200℃、5~24時間の条件にて得 ることができる。前記フッ化塩化炭化水素としては、 1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン、1, 2, ジフルオロテトラクロロエタン、ペンゾトリフルオラ イド等を好ましく用いることができ、前記アルキルアル

ノール等を好ましく用いることができる。また前記混合溶媒の混合割合は、前記有機ケイ素化合物1を溶解することができれば特に限定されるものではなく、更に水の含有量は前記混合溶媒若しくは溶媒に対して1~30重量%の範囲とするのが好ましい。

【0103】本発明の表面処理剤を使用するには、前記有効成分を前記溶媒に希釈し、溶液として用いるのが好ましく、この際前記有効成分として前記有機ケイ素化合物1のみを用いても、その1部又は全部を加水分解物及び加水分解縮合物として用いることができる。また前記溶液中の有効成分の濃度は、0.005重量%~20重量%の範囲とするのが好ましい。前記濃度が0.005重量%未満の場合には、表面処理剤の膜厚が薄く撥水撥油性が低下し、20重量%を超えると膜厚は厚くなるものの撥水撥油性は上がらず、表面の均一性が低下し、剥離しやすくなるので好ましくない。

【0104】また本発明の表面処理剤を用いる際の処理方法としては、刷毛塗、スプレー法、ロールコーティング法、スピンコート法、ディップコート法等の公知の塗布方法を用いることができる。更に処理温度は、常温下で行うことができるが、被膜形成速度を調節する目的で温度条件を任意の条件に設定することもできる。更にまた前記表面処理剤の膜厚は数Å~数10μの範囲とするのが好ましく、前記濃度、処理温度、スピンコート法における回転速度、ディップコート法における引上げ速度などにより任意の膜厚に調整することが可能である。

[0105]

【発明の効果】本発明の表面処理剤は、フルオロアルキル基及びケイ素化合物の両方の特性を有するので、撥水撥油性、基材に対する密着性、表面の低付着性、表面潤 30 滑性等に優れる。従って、織物、衣料、家具類、掛け*

*布、敷物、紙袋、厚紙容器、トランク、ハンドバッグ、 靴、ジャケット、レインコート、テント、カーペット、 木材及び石綿の壁剤、レンガ、コンクリート、床、壁タ イル、ガラス、石、木、プラスター、壁紙及び外壁材、 風呂用壁材等の表面処理剤、器具及び自動車の車体など の塗装された若しくは塗装されていない金属等の表面処 理剤、鉄、ステンレス、ジェラルミンなどとの密着性の 良い表面処理剤、表面に低付着性を寄与する目的でポリ エステル樹脂、ウレタン樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル 10 樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等のプラスティッ ク等の離型を容易にするための表面処理剤、飛行機など の氷着防止作用を有する表面処理剤、フライパンの焼き 付け防止作用を有する表面処理剤、更には磁気テープ、 フロッピーディスク、ハードディスク等の磁気材料の表 面固体潤滑剤等として幅広く利用することができ、撥水 撥油性、防汚性、非粘着性、潤滑性等を付与する表面処 理剤として有用である。

[0106]

グ法、スピンコート法、ディップコート法等の公知の塾 【実施例】以下本発明を実施例及び比較例により更に具布方法を用いることができる。更に処理温度は、常温下 20 体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでで行うことができるが、被膜形成速度を調節する目的で はない。

[0107]

【実施例1】アリルトリメチルシラン0.97g(6mol)に、過酸化ジペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル2.0g(3mol)を含む1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン溶液17.5gを加え、窒素雰囲気下、30℃にて5時間反応を行なった。反応終了後、反応溶媒を除去し、次いで蒸留を行ない、下記構造式化88で示される化合物を収率70%で得た。

[0108]

【化88】

O

C.F,OCF (CF.) CH2CHOCCF (CF.) OC.F.

CH, Si (OCH,),

【0109】次いで得られた化合物を95重量%エタノール水溶液に酢酸を添加してpHを5.0に調整した溶液に溶解して1重量%溶液を調製した。次いで得られた溶液にステンレス板(SUS304)及びガラス板を3分間ディップした後、100℃で15分間乾燥し、水及40びドデカンに対する接触角を測定した。結果を表1に示す。

【0110】また得られた溶液をアルミニウム製カップの内面に塗布し、100℃に加熱した。次いで得られたカップに「コロネート4090」(商品名、日本ポリウレタン株式会社製)10g及び硬化剤としてメチレンビスオルソクロロアニリン1gの混合物を注入し、更に該

混合物により得られる成形物を離型するための取手として金属性のフックを該注入された混合物中に立て、120℃、1時間加熱硬化させた。加熱終了後、該フックを引っ張り、離型性の評価を行った。結果を表2に示す。

0 [0 1 1 1]

【実施例2】過酸化ジペルフルオロー2ーメチルー3ーオキサヘキサノイルを、過酸化ジペルフルオロー2,5 ージメチルー3,6ージオキサノナノイルに代えた以外は実施例1と同様に反応を行ない、下記構造式化89で示される化合物を収率63%で得た。

[0112]

[化89]

CF₂ OCF_{a} CF₂ C₃F₇OCFCF₂OCFCH₂CHOCCFOCF₂CFOC₃F₇ CH₂Si (OCH₃)₃

【0113】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0114]

【実施例3】過酸化ジペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルを、過酸化ジペルフルオロプチリル に代えた以外は実施例1と同様に反応を行ない、下記構 10 造式化90で示される化合物を収率79%で得た。

[0115] 【化90】

【0116】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0117]

【実施例4】過酸化ジペルフルオロー2ーメチルー3ー オキサヘキサノイルを、過酸化ジペルフルオロヘプタノ* *イルに代えた以外は実施例1と同様に反応を行ない、下 記構造式化91で示される化合物を収率71%で得た。

20

[0118]

【化91】

【0119】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0120]

【実施例5】アリルトリメトキシシランを、アリルトリ エトキシシランに代えた以外は実施例1と同様に反応を 行ない、下記構造式化92で示される化合物を収率68 %で得た。

[0121] 【化92】

【0122】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0123]

【実施例6】アリルトリメトキシシランを、アリルトリ 30 【0124】 エトキシシランに代え、過酸化ジペルフルオロー2-メ チルー3-オキサヘキサノイルを、過酸化ジペルフルオ※

代えた以外は実施例1と同様に反応を行ない、下記構造 式化93で示される化合物を収率66%で得た。

【化93】

【0125】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0126]

【実施例7】アリルトリメトキシシランを、アリルトリ 40 エトキシシランに代え、過酸化ジペルフルオロー2ーメ チルー3-オキサヘキサノイルを、過酸化ジペルフルオ ロプチリルに代えた以外は実施例1と同様に反応を行な い、下記構造式化94で示される化合物を収率77%で 得た。

[0127]

【化94】

ĆH₂Si (OC₂H₅) ₃

【0128】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

 $\{0129\}$

【実施例8】アリルトリメトキシシランを、アリルトリ エトキシシランに代え、過酸化ジペルフルオロー2ーメ チルー3-オキサヘキサノイルを、過酸化ジペルフルオ ロオクタノイルに代えた以外は実施例1と同様に反応を 行ない、下記構造式化95で示される化合物を収率77 %で得た。

50 [0130]

【化95】

C₆ F₁₃CH₂CHOCC₆ F₁₃
CH₂Si (OC₂H₅) 3

【0131】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0132]

【実施例9】アリルトリメチルシラン0.97g(6m*

*ol) に、過酸化ジペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル2.0g(3mol)を含む1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン溶液17.5gを加え、窒素雰囲気下、30℃にて5時間反応を行なった。反応終了後、反応溶媒を除去し、次いで180℃にて5時間加熱処理を行い、下記構造式化96、化97で示される化合物の混合物を収率76%で得た。

[0133]

【化96】

C₂F₇OCF (CF₃) CH=CHCH₂Si (OCH₃)₃

収率43%

[0134]

【化97】

C₃F₇OCF (CF₃) CH₂CH=CHS i (OCH₃)₃

収率33%

【0135】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0136]

【実施例10】過酸化ジベルフルオロ-2-メチル-3 20

-オキサヘキサノイルを、過酸化ジペルフルオロ-2,

5-ジメチル-3,6-ジオキサノナノイルに代えた以※

※外は実施例9と同様に反応を行ない、下記構造式化9 8、化99で示される化合物の混合物を収率74%で得た。

[0137]

【化98】

CF₃ CF₃ C₃F₇OCFCF₂OCFCH=CHCH₂Si (OCH₃)₃

収率44%

[0138]

【化99】

CF₃ CF₃ C₃F₇OCFCF₂OCFCH₂CH=CHSi (OCH₃) ₃

収率30%

40

[0139]

【実施例11】過酸化ジペルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルを、過酸化ジペルフルオロブチリルに代えた以外は実施例9と同様に反応を行ない、下記構造式化100、化101で示される化合物の混合物を収率90%で得た。

[0140]

【化100】

C₃F₇CH=CHCH₂Si (OCH₃),

収率57%

[0141]

【化101】

C₃F₇CH₂CH=CHSi (OCH₃)₃

収率33%

【0142】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0143]

【実施例12】過酸化ジベルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイルを、過酸化ジベルフルオロヘプタノイルに代えた以外は実施例9と同様に反応を行ない、下記構造式化102、化103で示される化合物の混合物を収率78%で得た。

[0144]

【化102】

C₆ F₁₃ CH=CHCH₂ Si (OCH₃) ₃

収率48%

[0145]

【化103】

 $C_6 F_{13} CH_2 CH = CHS i (OCH_3)_3$

収率30%

【0146】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0147]

50 【実施例13】アリルトリメトキシシランを、アリルト

24

リエトキシシランに代えた以外は実施例9と同様に反応 * 【0148】 を行ない、下記構造式化104、化105で示される化 【化104】

合物の混合物を収率95%で得た。

 $C_3 F_7 OCF (CF_3) CH = CHCH_2 Si (OC_2 H_s)_3$

収率53%

[0149]

【化105】

C₃F₇OCF (CF₃) CH₂CH=CHS i (OC₂H₅)₃

収率42%

【0150】次いで得られた化合物について、実施例1 と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。 ※実施例1と同様にして各評価を行った。結果を表1及び

表2に示す。

[0151]

[0152]

【比較例】未処理のステンレス板及びガラス板について※

【表1】

	水の接触角(度)		ドデカンの接触角(度)	
	ステンレス	ガラス板	ステンレス	ガラス板
夹施例1	110	108	70	66
実施例2	115	113	7 2	71
実施例3	106	104	61	62
実施例4	108	111	64	64
実施例5	114	110	7 2	70
実施例6	116	114	74	71
実施例 7	109	106	64	60
実施例8	112	110	69	64
実施例9	106	105	67	63
実施例10	109	107	6 6	6.5
実施例11	103	100	65	64
実施例12	110	108	65	6 3
実施例13	102	9 9	6 4	60
比較例1	7 5	0	3 0	15

[0153]

【表2】

	評価
実施例1	•
実施例2	0
実施例3	•
実施例4	•
実施例5	•
実施例6	0
実施例7	•
実施例8	•
実施例9	0
実施例10	0
実施例11	0
実施例12	. 0
実施例13	0
比較例1	X

②;2 Kg以下の力で引き抜くことができる。○;2~10 Kgの力で引き抜くことができる。

×;10Kg以上の力が必要。

【0154】表1及び表2に示す結果より、本発明の表 40 判る。

面処理剤は、撥水撥油性及び離型性に優れていることが